

047800

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第097272号

出 願 人

Applicant(s):

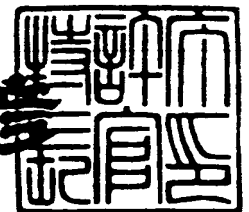
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3034915

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4010

【提出日】 平成11年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

C08K 3/34

C08G 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 4

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 - B 3 0 6

【氏名】 野間 智也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 1 - 4 0 7

【氏名】 興梠 光治

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物および製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である層状ケイ酸塩の比率が 20% 以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA 以下である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 層状ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA 以下である、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中で分散する粒子数で定義される $[N]$ 値が 30 以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が $10 \sim 300$ である、請求項 1、2、3、または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 層状ケイ酸塩の最大層厚が 2000 \AA 以下である、請求項 1、2、3、4、または 5 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】 層状ケイ酸塩の平均層厚が 500 \AA 以下である、請求項 1、2、3、4、5、または 6 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度 280°C 、歪み速度 $100 (1/s)$ での伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の 3 倍値との差 $(\eta_e - 3\eta)$ が $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より大きい事を特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項 9】 温度 280°C 、歪み速度 $100 (1/s)$ での伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の 3 倍値との差 $(\eta_e - 3\eta)$ が $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より大きい事を特

徴とする、請求項 1、2、3、4、5、6、または 7 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 10】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度 280℃において、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 以上である事を特徴とする、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 11】 温度 280℃において、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 以上である事を特徴とする、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、または 9 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度 280℃での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8 秒以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 13】 平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8 秒以上である、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、または 11 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 14】 熱可塑性ポリエステル樹脂と層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、

- (A) 層状ケイ酸塩と水を含有する層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、
- (B) 熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、
- (C) 熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含するポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂と層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物および該ポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械物性、電気的特性等に優れる為、繊維・フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、更に高い機械的特性や耐熱性が求められている。そのような目的から、様々な充填剤、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの繊維状無機物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリンなどの粒子状無機物などの配合が行われている。上記無機物の配合によって機械的特性などは確かに改善されるものの、成形品の表面外観が損なわれ、比重が増加するなどの問題があった。また別の問題としては、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じる問題もあった。

【0 0 0 3】

こうした繊維状無機物や粒子状無機物の配合における欠点は、一般に、無機物の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられている。

無機物の中でも層状ケイ酸塩を熱可塑性樹脂中に微分散化する試みとして、(1) 層電荷が0.2から1.0であり底面間隔が初期の5倍以上に拡大された層状無機充填剤と熱可塑性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物に関する発明(特開平7-26123号公報)が開示されている。具体的には、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、該膨潤性雲母が分散したエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルをエステル交換反応後、重合して得られるポリエステル樹脂組成物の技術が開示されているが、該技術では、所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができない。

【0 0 0 4】

また、(2) 結晶性熱可塑性樹脂中に層状ケイ酸塩が分子レベルの結晶核としてアスペクト比20以上で分散された樹脂組成物に関する発明(特開平9-183910号公報)、(3) 熱可塑性樹脂中に平均層厚が25~1000Åでアスペクト比が20~300である層状ケイ酸塩が分散された樹脂組成物に関する発明(特開平9-124836号公報)が開示されている。具体的には、層状ケイ

酸塩として膨潤性雲母を用い、水で膨潤化した膨潤性雲母またはキシレンで膨潤化したアルキルアンモニウム処理膨潤性雲母をポリプロピレン等と2軸押出して得られる樹脂組成物の技術が開示されている。しかしながら、上記技術によっても所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術(1)(2)(3)によって所望の物性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができない理由は、層状ケイ酸塩の分散が不十分である事による。すなわち、上記の従来技術(1)によって、確かに膨潤性雲母の底面間隔が初期値に比べて拡大するものの、熱可塑性ポリエステル樹脂中では微分散化はしないで凝集状態で分散しているに過ぎない。また、従来技術(2)(3)を熱可塑性ポリエステル樹脂に直接適用しても、層状ケイ酸塩は部分的に微分散化されてはいても不完全でかつ不均一である。

【0006】

本発明の目的はこのような従来の問題を改善し、層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して1つの層状ケイ酸塩の凝集粒子を非常に多数の極微小な薄板状の粒子に細分化し、熱可塑性ポリエステル樹脂中で個々独立に均一分散させる事によって、表面性や外観を損なわずに機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性が改善されたポリエステル樹脂組成物および該ポリエステル樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、本発明に至った。

【0008】

即ち本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状ケイ酸塩の比率が20%以上である、ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0009】

好ましい実施態様としては、前記に記載のポリエステル樹脂組成物において、層状ケイ酸塩の等価面積円直径〔D〕の平均値が5000 Å以下であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0010】

本発明の第2は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の等価面積円直径〔D〕の平均値が5000 Å以下であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0011】

本発明の第3は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ 中で分散する粒子数で定義される〔N〕値が30以上であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0013】

さらに好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、層状ケイ酸塩の最大層厚が2000 Å以下であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0014】

さらに好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、層状ケイ酸塩の平均層厚が500 Å以下であるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0015】

さらに好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、温度280℃、歪み速度100（1/s）での伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差（ $\eta_e - 3\eta$ ）が300 Pa・sより大きい事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0016】

本発明の第4は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度280℃、歪み速度100 (1/s)での伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差($\eta_e - 3\eta$)が300 Pa·sより大きい事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、温度280℃において、歪み速度100 (1/s)での η_e と歪み速度1000 (1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s以上である事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0018】

本発明の第5は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度280℃において、歪み速度100 (1/s)での η_e と歪み速度1000 (1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s以上である事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物において、温度280℃での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が、0.8秒以上である事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0020】

本発明の第6は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、温度280℃での平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \eta_0$ が、0.8秒以上である事を特徴とするポリエステル樹脂組成物に関する。

【0021】

本発明の第7は、熱可塑性ポリエステル樹脂と層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、(A)層状ケイ酸塩と水を含有する層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、(B)熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、(C)熱可塑性ポ

リエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含する、ポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0023】

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

【0024】

熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

【0025】

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0026】

前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0027】

熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5

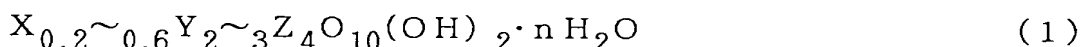
／5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0 (dl/g)のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8 (dl/g)であり、さらに好ましくは0.3～1.5 (dl/g)であり、特に好ましくは0.3～1.2 (dl/g)である。対数粘度が0.3 (dl/g)未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐衝撃性が低く、また、2.0 (dl/g)より大きい場合は熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0028】

本発明で用いられる層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

【0029】

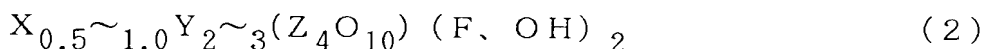
前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(1)：



(ただし、XはK、Na、1/2Ca、及び1/2Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10～17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å～1000000Åである。

【0030】

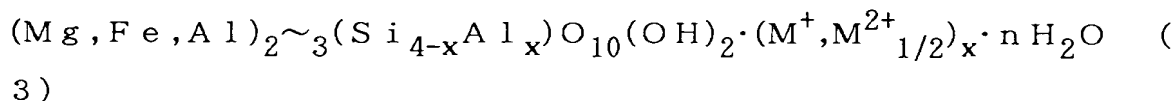
また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(2)：



(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17 Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000 Åである。

【0031】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(3)：



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17 Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000~5000000 Åである。

【0032】

層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0033】

層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間に

ナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明では、シラン系化合物や有機オニウム塩等の表面処理剤や膨潤剤等で層状ケイ酸塩を処理する必要があるため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がない。

【 0 0 3 5 】

本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対する層状ケイ酸塩の配合量の下限値は、代表的には 0 . 1 重量部であり、好ましくは 0 . 3 重量部であり、より好ましくは 0 . 5 重量部であり、さらに好ましくは 1 . 0 重量部であり、特に好ましくは 1 . 5 重量部である。配合量の上限値は、代表的には 4 5 重量部であり、好ましくは 4 0 重量部であり、より好ましくは 3 5 重量部であり、更に好ましくは 3 0 重量部であり、特に好ましくは 2 5 重量部となるように調製される。層状ケイ酸塩の配合量の下限値が 0 . 1 重量部未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、離型性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が 4 5 重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【 0 0 3 6 】

また、層状ケイ酸塩に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には 0 . 1 重量%であり、好ましくは 0 . 3 重量%であり、より好ましくは 0 . 5 重量%であり、さらに好ましくは 1 . 0 重量%であり、特に好ましくは 1 . 5 重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には 3 0 重量%であり、好ましくは 2 8 重量%であり、より好ましくは 2 5 重量%であり、更に好ましくは 2 3 重量%であり、特に好ましくは 2 0 重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が 0 . 1 重量%未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、離型性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が 3 0 重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【 0 0 3 7 】

本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散している層状ケイ酸塩の構造は、配合前の層状ケイ酸塩が有していたような、多数の層が積層して成る凝集構造とは全く異なる。すなわち、層状ケイ酸塩の層が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、層状ケイ酸塩はポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、配合前の層状ケイ酸塩に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状ケイ酸塩の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 $[D]$ 、分散粒子数 $[N]$ 、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、平均層厚、最大層厚で表現され得る。

【0038】

まず、等価面積円直径 $[D]$ を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状ケイ酸塩の該像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状ケイ酸塩のうち、等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である層状ケイ酸塩の数の比率は 20% 以上であり、好ましくは 35% 以上であり、さらに好ましくは 50% 以上であり、特に好ましくは 65% 以上である。等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である比率が 20% 未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性の改良効果が充分でなくなる傾向がある。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値は 5000 \AA 以下であり、好ましくは 4500 \AA 以下であり、さらに好ましくは 4000 \AA 以下であり、特に好ましくは 3500 \AA 以下である。等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA より大きいとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や荷重たわみ温度の改良効果が十分でなくなり、また表面性も損なわれる傾向がある。下限値は特にないが、おおよそ 100 \AA 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、 100 \AA 未満にする必要はない。

【0039】

等価面積円直径 $[D]$ の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、 100 個以上の層状ケイ酸塩の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0040】

また、分散粒子数 $[N]$ 値を、ポリエステル樹脂組成物の面積 $100 \mu m^2$ における、層状ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の $[N]$ 値は、30 以上であり、好ましくは 40 以上であり、さらに好ましくは 50 以上であり、特に好ましくは 60 以上である。上限値は特にないが、 $[N]$ 値が 1000 程度を越えると、それ以上効果は変わらないので、1000 より大きくする必要はない。 $[N]$ 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約 $50 \mu m \sim 100 \mu m$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片を TEM 等で撮影した像上で、面積が $100 \mu m^2$ の任意の領域に存在する層状ケイ酸塩の粒子数を、用いた層状ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM 像上で、100 個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100 \mu m^2$ に換算した値を $[N]$ 値としてもよい。従って、 $[N]$ 値はポリエステル樹脂組成物の TEM 写真等を用いることにより定量化できる。

【0041】

また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状ケイ酸塩の層長さ／層厚の比の平均値であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均アスペクト比は 10～300 であり、好ましくは 15～300 であり。更に好ましくは 20～300 である。平均アスペクト比が 10 未満であると、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性、荷重たわみ温度や寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300 より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を 300 より大きくする必要はない。

【0042】

また、平均層厚を、薄板状で分散した層状ケイ酸塩の層厚みの平均値であると定義すると、ポリエステル樹脂組成物中の層状ケイ酸塩の平均層厚の上限値は 500 Å 以下であり、好ましくは 450 Å 以下であり、より好ましくは 400 Å 以下である。平均層厚が 500 Å より大きいと、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性への改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10 Å より大きい。

【 0 0 4 3 】

また、最大層厚を、ポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した層状ケイ酸塩の層厚みの最大値であると定義すると、層状ケイ酸塩の最大層厚の上限値は、2000 Å以下であり、好ましくは1800 Å以下であり、より好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、得られるポリエステル樹脂組成物の表面性が損なわれる場合がある。層状ケイ酸塩の最大層厚の下限値は特に限定されないが、10 Åより大きい。

【 0 0 4 4 】

層厚および層長さは、ポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【 0 0 4 5 】

すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2 mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μm～100 μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の層状ケイ酸塩を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【 0 0 4 6 】

上記のように本発明のポリエステル樹脂組成物中での層状ケイ酸塩の形態は微細な薄板状であるが、それら薄板状の層状ケイ酸塩が樹脂組成物中で部分的に遍在していると、機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性が効率良く改良されない場合がある。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物中で微細薄板状の層状ケイ酸塩は、むら無く均一に存在している事が物性発現の上で好ましい。上記のような、微細薄板状の層状ケイ酸塩の均一性は、樹脂組成物のレオロジ

一挙動、例えば、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の 3 倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ 、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta \eta_e$ で表され得る。

【0047】

前記平衡コンプライアンス J_{e0} は弾性変形の大きさの尺度であり、ゼロ剪断粘度 η_0 は塑性変形のしにくさの尺度である。従って、平衡コンプライアンスとゼロ剪断粘度の積である $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、樹脂の最大緩和時間の指標であり、高分子の絡み合いのほどけにくさを表す。平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 は、以下に示す方法に基づいて測定される。まず、応力制御型の溶融粘弾性測定装置を用い、試料をコーンアンドプレートにはさんで溶融させた後、一定の応力を加えて試料に生じる歪みを 280℃ で測定する。この時のクリープコンプライアンス $J(t)$ は次式 (4) で定義される。

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (4)$$

ここで $\gamma(t)$ は歪み、 σ は応力、 t は時間である。得られた歪みの値から $J(t)$ を求め、クリープ曲線を作成する。また、十分に時間が経過した後のクリープコンプライアンスは次式 (5) のように近似的に表される。

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (5)$$

ここで、 J_{e0} は平衡コンプライアンス、 η_0 はゼロ剪断粘度である。従って上記式 (5) に従い、クリープ曲線を直線で近似し、その直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} を算出し、直線の傾きから η_0 を算出する。前記式 (5) の第一項 (J_{e0}) は弾性変形の大きさを、第二項 (t / η_0) は塑性変形の大きさを表す。

【0048】

従って、温度 280℃ での本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、0.8 秒以上であり、好ましくは 0.9 秒以上であり、より好ましくは 1.0 秒以上であり、更に好ましくは 1.2 秒以上であり、特に好ましくは 1.5 秒以上である。ポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ が 0.8 秒以上であれば、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性

が大幅に改善される。溶融成形を容易に行える他に、発泡成形においても、破泡が抑制される事によって独立気泡率および発泡倍率が高い発泡体を得られる等の特長が付与される。本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ の上限値は、溶融成形性の点から 20 秒であり、好ましくは 15 秒であり、更に好ましくは 12 秒である。

【0049】

一方、前記の伸長粘度 η_e と剪断粘度の 3 倍値である 3η との差、 $\eta_e - 3\eta$ は、樹脂の歪み硬化性の指標と成り得る。歪み硬化性とは歪みが大きくなるに伴って伸長粘度が大きくなる性質をいう。歪み速度に関しては、日本レオロジー学会誌、vol. 13、p. 13～23 に記載されている。

【0050】

棒状または短冊状に成形した試料を溶融状態で引っ張ることにより伸長粘度を測定する方法において、歪み硬化性がない場合は、試料を引き延ばす（歪みを大きくする）に伴って伸長粘度の値が大きくなった後に 3η に近づき定常値に達する。一方、歪み硬化性がある場合は、歪みを大きくするに伴って伸長粘度の値が 3η から大きく立ち上がったのちに定常値に達する。すなわち、歪み硬化性がない場合の $\eta_e - 3\eta$ は 0 以下であり、歪み硬化性がある樹脂の $\eta_e - 3\eta$ は 0 より大きく、歪み硬化性が高いほどその値は大きい。 $\eta_e - 3\eta$ が歪み硬化性の指標と成り得るのはこうした理由による。

【0051】

ポリエステル樹脂は溶融粘度が低いので、棒状または短冊状の試料を溶融状態でその形状を保持することができず、上記のような方法で伸長粘度を測定することができない。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物の伸長粘度の測定方法は、特願平 9-113038 号に記載された方法に従って行った。すなわち、直径が等しく、長さが長いダイと短いダイを付けたキャピラリーレオメーターを用いて、それぞれの溶融樹脂の圧力損失を測定する。次いで式 (6) に従い、仮想的な長さ 0 のダイの圧力損失 p_0 を算出する。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで、 p_1 は長いダイで測定される圧力損失、 p_2 は短いダイで測定される圧力

損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

【0052】

剪断粘度 η および剪断速度はキャピラリーレオメーターを用いて求めることができる。

【0053】

伸長粘度 η_e および歪み速度は、それぞれ下記式 (7) および (8) で算出される。

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta^2 \quad (7)$$

$$= 4 \eta^2 / 3 (n+1) p_0 \quad (8)$$

は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式 (9) で定義される。

$$\eta = c^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

【0054】

この様な方法で測定される η_e は伸長粘度である。

【0055】

従って上記の方法で求めた η_e 、 η から以下に示すようにして歪み硬化率を算出することができる。従って、本明細書において、歪み硬化率とは次の方法で算出した値をいう。

【0056】

前記方法で 280°C における樹脂の伸長粘度と剪断粘度を測定した後、剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式 (10) :

$$\eta = a^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式 (11) :

$$\eta_e = b^q \quad (11)$$

で近似して b と q を算出する。

$= 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $= 100 (1/s)$ 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3a \cdot 100^p$$

で算出することができる。

【0057】

従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度280℃、歪み速度100 (1/s)での歪み硬化性の指標 $\eta_e - 3\eta$ は、300 Pa·s以上であり、好ましくは350 Pa·s以上であり、より好ましくは400 Pa·s以上であり、更に好ましくは500 Pa·s以上であり、特に好ましくは600 Pa·s以上である。ポリエステル樹脂組成物の $\eta_e - 3\eta$ が300 Pa·s以上であると、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性が大幅に改善される。さらに溶融成形を容易に行える。上限値は特にないが、15000 Pa·s程度である。

【0058】

また、伸長粘度は上記と同様の方法で求められ得る。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度280℃において、歪み速度100 (1/s)での η_e と歪み速度1000 (1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s以上であり、好ましくは600 Pa·s以上であり、より好ましくは700 Pa·s以上である。本発明のポリエステル樹脂組成物の $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s以上であると、微細・薄板状の層状ケイ酸塩がポリエステル樹脂中に均一に分散されているといえ、それによって機械的特性や耐熱性、寸法精度、離型性が大幅に改善される。さらに溶融成形を容易に行える。上限値は特にないが、15000 Pa·s程度である。

【0059】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法には特に制限はないが、例えば、(A)層状ケイ酸塩と水を含む層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、(B)熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

【0060】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程（A）に関し、層状ケイ酸塩－水分散体を調製する方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300（1/s）以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は50000（1/s）である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0061】

層状ケイ酸塩－水分散体には、必要に応じて水と任意の割合で相溶する極性溶媒が含有される。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0062】

上記の方法で層状ケイ酸塩－水分散体を調製する事によって層状ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態に成る。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。すなわち、層状ケイ酸塩－水分散体における層状ケイ酸塩の底面間隔は、初期の底面間隔の3倍以上であり、好ましくは4倍以上であり、更に好ましくは5倍以上である。底面間隔が3倍未満であると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物において層状ケイ酸塩が効率的に劈開・微分散化しない傾向がある。

【0063】

層状ケイ酸塩－水分散体中に含有される層状ケイ酸塩の比率の上限値は特に限定されないが、層状ケイ酸塩の分散性の点から、50重量%であり、好ましくは40重量%であり、より好ましくは30重量%であり、更に好ましくは25重量%であり、特に好ましくは20重量%である。層状ケイ酸塩の比率の下限值は特に限定されないが、作業の効率性の点から、0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%であり、より好ましくは1.5重量%であり、更に好ましくは2.0重量%であり、特に好ましくは3.0重量%である。

【0064】

ここで、本明細書において、層状ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の層状ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。底面間隔は小角X線回折法（SAXS）などで求めることが出来る。すなわち、層状ケイ酸塩－水分散体中の層状ケイ酸塩に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

【0065】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程（B）として、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記層状ケイ酸塩－水分散体を混合する工程を行い得る。

【0066】

ここで、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

【0067】

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分を意図する。

【0068】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、

オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルフォンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0069】

上記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステルの結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0070】

また、上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールを使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステルの弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、鎖鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

【0071】

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステルの強

度、弾性率等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0072】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において層状ケイ酸塩を含む層状ケイ酸塩-水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。層状ケイ酸塩-水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは0.30 (dl/g) 以下である。

【0073】

尚、対数粘度が上記の範囲内であれば、熔融状態のポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体からなる群から選択される1種または2種以上を新たに添加しても差し支えない。

【0074】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で熔融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール

化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコール等の1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステルの解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

【 0 0 7 5 】

層状ケイ酸塩-水分散体と熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、押出機や重合反応機などを用いて熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーを熔融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いて層状ケイ酸塩-水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内等）等に添加混合することができる。混合の方法は、例えば、熔融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーと層状ケイ酸塩-水分散体を一括混合する方法や、層状ケイ酸塩-水分散体を連続的または逐次的に添加する方法が挙げられる。連続的または逐次的に添加する場合、層状ケイ酸塩-水分散体の添加速度は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマー 100 重量部に対して、層状ケイ酸塩-水分散体を 0.01 ~ 10.0 重量部/分、好ましくは 0.03 ~ 8.0 重量部/分、より好ましくは 0.05 ~ 6.0 重量部/分で連続的にまたは逐次的に添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好

ましくは80℃～280℃であり、より好ましくは80℃～250℃であり、更に好ましくは80℃～200℃である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは80℃以下であり、更に好ましくは50℃以下である。

【0077】

以上、種々の方法で混合がなされ得るが、混合時、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーは溶融状態である方が生産性、系の取扱い性、無溶媒なので安全・環境・衛生面の点で好ましく、また、層状ケイ酸塩-水分散体を連続的・逐次的に添加する方法の方が層状ケイ酸塩の分散性、得られる樹脂組成物の物性改良の点で好ましい。

【0078】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法では、工程(C)として、前記熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、溶融重縮合法あるいは固相重合法が挙げられる。

【0079】

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、溶融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、溶融重縮合反応あるいは固相重合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコール等の1種または2種以上を添加して使用する。

【0080】

高分子量化後の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0(d1/g)であり、好ましくは0.30～1.8(d1/g)であり、より好ましくは0.30～1.5(d1/g)であり、更に好ましくは0.30～1.2(d1/g)なるように調整される。対数粘度が0.3(d1/g)未満であると機械的特性が低

く、また 2.0 (dl/g) より大きいと溶融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0081】

層状ケイ酸塩の分散状態は、工程（A）では極性溶媒を用いる場合は極性溶媒の種類、比率、極性溶媒を用いる順番、攪拌条件等によって、工程（B）では重合性プレポリマーの種類や分子量および層状ケイ酸塩-水分散体の添加速度等によって制御され得る。

【0082】

すなわち工程（A）で、層状ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力や剪断力が一定であり、分散媒として水と極性溶媒を用いる場合、極性溶媒の種類、混合比率および混合の順番に伴い層状ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化する。例えば、層状ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒として水のみを用いると、モンモリロナイトがほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開した層状ケイ酸塩-水分散体が調製される。それらの状態を保持するように工程（B）、（C）を行う事によって分散状態を制御し得る。一方、エタノール、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）やN-メチルピロリドン（NMP）等の極性溶媒と水との混合溶媒を分散媒とした場合や、該極性溶媒にモンモリロナイトを分散させ次いで水を加える等した場合は、約数枚～約百数十枚程度の単位層が積層し、ほぼ数枚～約百数十枚分の厚みを有する層状ケイ酸塩を含有する層状ケイ酸塩-水分散体が調製される。それらの状態を保持するように、工程（B）、（C）を行う事によって分散状態を制御し得る。

【0083】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメ

タクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

【0084】

また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0085】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0086】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0087】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

・ポリエチレンテレフタレート：鐘紡（株）のPBK2、対数粘度（ η_{inh} ）＝0.63（dl/g）を用いた（以降、PETと称す）。

・ポリブチレンテレフタレート：鐘紡（株）のPBT120、対数粘度（ η_{inh} ）＝0.82（dl/g）を用いた（以降、PBTと称す）。

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）のNISSO-BHETを用いた（以降、BHETと称す）。

・テレフタル酸ジメチル：和光純薬（株）の和光特級を用いた（以降、DMTと称す）。

・エチレングリコール：日本触媒（株）のモノエチレングリコールを用いた（以降、EGと称す）。

・1,4-ブタンジオール：東ソー（株）の1,4-ブタンジオールを用いた（以降、1,4-BDと称す）。

・層状ケイ酸塩：クニミネ工業（株）のクニピアF（底面間隔＝13 Å、以降クニピアFと称す）、コープケミカル（株）のME100（底面間隔＝12 Å、以降ME100と称す）、豊順洋行（株）のベンゲルHVP（底面間隔＝13 Å、以降ベンゲルHVPと称す）を用いた。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（分散状態の測定）

厚み50～100 μmの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80 kVで倍率4万～100万倍で層状ケイ酸塩の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

【0088】

平均アスペクト比は個々の層状ケイ酸塩の層長と層厚の比の数平均値とした。

【0089】

[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する層状ケイ酸塩の粒子数を求める。これとは別に、層状ケイ酸塩に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積100 μm²に換算した値を[N]値とした。

【0090】

平均層厚は個々の層状ケイ酸塩の層厚の数平均値、最大層厚は個々の層状ケイ酸塩の層厚の中で最大の値とした。

【0091】

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0092】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

【0093】

また、等価面積円直径[D]はインタークエスト社の画像解析装置PIASII Iを用いて処理する事により測定した。

（平衡コンプライアンス J_{e0} およびゼロ剪断粘度 η_0 ）

本発明のポリエステル樹脂組成物を、温度280℃、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ の条件で熱プレス成形し、厚さ1.4 mmのシートを得た。得られたシートから直径25 mmの円盤を切り出し、測定用試料とした。

【0094】

次に、応力制御型の溶融粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンティフィック社、DSR-200）を用い、前記試料をコーンアンドプレートにはさみ、窒素雰囲気中、280℃で溶融させた後、そのまま5000秒静置し、一定応力 50 N/m^2 を加えて時計方向にねじり続け、クリープコンプライアンスを280℃で測定した。

【0095】

上記のようにして測定された式（4）：

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (4)$$

で表されるクリープコンプライアンス $J(t)$ のクリープ曲線を、式（5）：

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (5)$$

のように直線で近似し、かかる直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} および

直線の勾配からゼロ剪断粘度 η_0 を算出した。

(伸長粘度 η_e および剪断粘度 η)

2本のキャピラリーレオメーターをならべた構成であるツインキャピラリーレオメーター(ロザンド・プレジジョン製)を用い、それぞれに $L_1 = 16 \text{ mm}$ 、 $D_1 = 1 \text{ mm}$ のダイ(これを長いダイと呼ぶ)と $L_2 = 0.25 \text{ mm}$ 、 $D_2 = 1 \text{ mm}$ のダイ(これを短いダイと呼ぶ)を取り付け、バレルおよびダイを 280°C に設定して、それぞれに同量のポリエステル樹脂組成物を供給して溶融させる。その後、同時に押し出して剪断速度 $20 \sim 200 (1/s)$ の範囲で圧力損失 p_1 および p_2 を測定した。得られた圧力損失の値から、仮想的な長さ 0 のダイの圧力損失 p_0 を次式(6)を用いて算出した。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで p_1 は長いダイで測定された圧力損失、 p_2 は短いダイで測定された圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

伸長粘度 η_e および歪み速度は、それぞれ下記式(7)および(8)で算出される。

$$\eta_e = [9(n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta^2 \quad (7)$$

$$= 4 \eta^2 / 3(n+1) p_0 \quad (8)$$

は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式(9)で定義される。

$$\eta = c^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

【0096】

剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式(10)：

$$\eta = a^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式(11)：

$$\eta_e = b^q \quad (11)$$

で近似して b と q を算出する。

$= 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $= 100 (1/s)$ 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が

本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3a \cdot 100^p$$

で算出で算出した。

(荷重たわみ温度)

本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した。型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約10×100×6mmの試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度を、ASTMD-648に従って測定した。

(曲げ特性)

荷重たわみ温度の場合と同様にして作製した試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTMD-790に従って測定した。

(反り)

本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した後、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、金型温度50℃、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等を用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

(線膨張係数)

荷重たわみ温度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片を用いた。

上記のダンベル状試験片の中心部分を約7mm×7mmに切り取った。セイコー電子(株)社製のSSC-5200およびTMA-120Cを用い、20℃で5分間保持した後、20℃から150℃の範囲を昇温速度5℃/分で昇温した。

【0097】

30~120℃の範囲の線膨張係数を算出した。

(離型性)

型締圧 35 t の射出成形機（日鋼（株）製、）、抜き勾配評価用金型（試験片形状：抜き勾配 = 1°、直径 20 mm、30 mm 長の円筒状）を用い、金型温度 120℃、樹脂温度 250～280℃ の条件で射出成形を行い、離型性の程度を評価した。

（色調）

上記のダンベル状試験片を用い、目視で色調の評価をした。

（中心線平均粗さ）

上記のダンベル状試験片を用い、東京精密（株）製の表面粗さ計 surfcom 1500A を用いて、中心線粗さを測定した。

（対数粘度）

得られたポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、4 時間）した後、約 100 mg を精秤して、フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン（1／1、重量比）混合溶媒 20 ml を加えて 120℃ で溶解した。ウベローデ型粘度計を用いて、PET 系に関しては測定温度 25℃、PBT 系に関しては測定温度 20℃ にて、自動粘度測定装置（ラウダ社製、ビスコタイマー）を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度（ η_{inh} ）を求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

（ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度（g/dl））

（灰分率）

層状ケイ酸塩に由来する、ポリエステル樹脂組成物の灰分率は、JIS K 7052 に準じて測定した。

（実施例 1）

工程（A）

イオン交換水 3000 g と 160 g のクニピア F を湿式ミル（日本精機（株））を用いて 5000 rpm、3 分間攪拌して混合することによって、クニピア F が約 5 wt % 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程（B）

反応器に 3000 g の BHET を投入し、乾燥窒素気流下、140℃ で攪拌し

ながら溶融させた。次いで系を140~150℃に保ち、180rpmで攪拌しながら層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加する事によって、BHETと層状ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約2000g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220~240℃になり、添加した層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、7.0gのヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブAO60、以降AO60と称す）および0.6gの三酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を投入し、系を更に280℃に昇温した。昇温後、系を減圧（0.5~5.0 torr）して溶融重縮合を行った。

【 0 0 9 8 】

上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

【表 1】

[illegible]

- (02) DMET(ジメチルテレフタレート)とEG(エチレングリコール)をエステル交換した物
- (03) PET(ポリエチレンテレフタレート樹脂)をEGで解重合して得られるPETオリゴマー
- (04) DMETと1,4-BOC(1,4-ブタンジオール)をエステル交換したもの

(实施例 2)

工程 (A)

1000 g のイオン交換水と 500 g の MeOH の混合溶媒と 160 g のクニ
ピア F を高速攪拌機ホモジナイザー（日本精機（株））を用いて、5000 r p

m、10分攪拌・混合した。ついで1500gのイオン交換水を加えて、湿式ミル（日本精機（株））を用いて、更に5000rpm、15分間攪拌して湿式粉碎することによって、層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程（B）と工程（C）は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

（実施例3）

工程（A）

1000gのイオン交換水と500gのメタノールおよび500gのエチレングリコールの混合溶媒と160gのクニピアFを高速攪拌機ホモジナイザー（日本精機（株））を用いて、5000rpm、15分攪拌・混合した。ついで1000gのイオン交換水を加えて、湿式ミル（日本精機（株））を用いて、更に5000rpm、20分間攪拌して湿式粉碎することによって、層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程（B）と工程（C）は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

（実施例4）

工程（A）

1600gのイオン交換水と160gのME100を湿式ミルを用いて6000rpm、15分間攪拌して混合することによって、ME100が約10wt%含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程（B）（層状ケイ酸塩－水分散体の添加速度は約1400g/時間である）と工程（C）は実施例1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

（実施例5）

ME100の代わりにベンゲルHVPを用いた以外は実施例4と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表1に示す。

（実施例6）

工程（A）

実施例1と同様の方法でクニピアFが約5wt%含有された層状ケイ酸塩－水

分散体を得た。

工程 (B)

反応器に 2400 g の DMT、1500 g の EG、7.0 g の AO60 および 0.60 g の $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約 150～190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と EG をエステル交換させる事により、PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.07 (dl/g) であった。

【0100】

系を 170～190℃ に保ち、180 rpm で攪拌しながら層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体と層状ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 2000 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220～240℃ になり、添加した層状ケイ酸塩－水分散体中の水の約 70～80% が系外に流出したことを確認した後、0.8 g の Sb_2O_3 を投入し、更に 280℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5～5.0 torr) して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表 1 に示す。

(実施例 7)

工程 (A)

実施例 1 と同様の方法でクニピア F が約 5 wt % 含有された層状ケイ酸塩－水分散体を得た。

工程 (B)

反応器に、2400 g の PET、500 g の EG、7.0 g の AO60 を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度 180～240℃ で約 1 時間 30 分攪拌して過剰の EG を流出させながら PET の解重合を行うことにより PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.12 (dl/g) であった。低重合度体を 210～230℃ に保ち、100～180 rpm で攪拌しながら、層状ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体と層状ケイ酸塩－水

分散体を混合した。添加速度は約 800 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、添加した層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約 70~80% が系外に流出したことを確認したのち系を 280℃ に昇温した。昇温後、系を減圧 (0.5~5.0 torr) して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表 1 に示す。

(実施例 8)

工程 (A)

5600 g のイオン交換水と 300 g のクニピア F を湿式ミルを用いて 5000 rpm、3 分間攪拌して混合した。その後、加熱できる攪拌容器に移し換え、1000 rpm で攪拌しながら加熱して約 3600 g の水を蒸発させる事によって、クニピア F が約 13 wt % 含有された層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

【0101】

工程 (B) と工程 (C) は実施例 1 と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表 1 に示す。

(実施例 9)

工程 (A)

実施例 1 と同様の方法でクニピア F が約 5 wt % 含有された層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

工程 (B)

反応器に 2300 g の DMT、1500 g の 1, 4-BD、7.0 g の AO60 および 0.60 g の Ti (OBu)₄ を投入し、反応温度約 160~190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4-BD をエステル交換させる事により、PBT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.09 (dl/g) であった。

【0102】

系を 180~190℃ に保ち、1800 rpm で攪拌しながら層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体と層状ケイ酸塩-水分散体を混

合した。添加速度は約 2000 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220~240℃になり、添加した層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約 70~80%が系外に流出したことを確認した後、更に 270℃に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 torr) して溶融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果は表 1 に示す。

(比較例 1)

反応器に 2400 g の DMT、1500 g の EG、7.5 g の AO60 および 0.60 g の Ti (OBu)₄ を投入し、反応温度約 150~190℃で約 3 時間攪拌して DMT と EG をエステル交換させた。その後、0.60 g の Sb₂O₃ を添加し、反応温度 270~280℃、減圧下 (0.8~5.0 torr) 溶融重縮合を行い、PET 樹脂を得、評価した。結果は表 2 に示す。

【0103】

【表 2】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8
クニピアF	g		160	160	160	160	256		160
EG	g	1500		3000	3000				
1,4-BD	g							1500	3000
イオン交換水	g						768		
BHET	g		3000	3000					
DMT	g	2400			2400			2300	2300
PET	g					2400	4000		
製造方法		溶融重縮合			溶融混練		溶融重縮合		
対数粘度	g/dl	0.63	0.63	0.62	0.62	0.63	0.60	0.82	0.80
灰分率	wt%	0.00	6.60	6.59	6.59	6.60	6.60	0.00	6.58
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	未測定	0	0	0	0	0	未測定	0
[D] の平均値	Å	未測定	26500	19500	21600	23100	18300	未測定	21100
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	未測定	1	3	3	1	10	未測定	3
平均アスペクト比	—	未測定	1.5	1.6	1.5	1.5	2.5	未測定	1.6
平均層厚	Å	未測定	3.2万	3600	5400	3.0万	2800	未測定	3100
最大層厚	Å	未測定	90万	8800	1.5万	90万	7900	未測定	8500
J _{e0} ・η ₀	秒	0.20	0.21	0.23	0.21	0.20	0.20	0.25	0.26
η ₀ ・3η	Pa・s	175	182	185	180	178	178	189	195
Δη ₀	Pa・s	244	250	256	249	246	246	262	265
曲げ強度	MPa	104	103	104	103	104	105	85	85
曲げ弾性率	MPa	2970	3060	3240	3100	3080	3210	2610	2820
荷重たわみ温度	℃	140	146	148	146	146	147	160	170
反り	mm	成形不可						10.9	10.8
線膨張係数	MD	10 ⁻⁵ /℃	7.41	7.39	7.38	7.39	7.40	7.39	6.89
	TD	10 ⁻⁵ /℃	12.22	12.18	12.09	12.15	12.18	12.10	14.23
中心線平均粗さ	nm	20	806	668	724	826	652	20	809
離型性	—	×	×	×	×	×	×	○	○

(比較例 2)

実施例 1 と同様の方法で 3000 g の BHET を溶融させた。次いで系を 140～150℃ に保ち、180 rpm で攪拌しながら 160 g のクニピア F を徐々に添加した後、7.0 g の AO60 および 0.8 g の Sb₂O₃ を投入した。系を 280℃ に昇温した後、系を減圧 (0.5～5.0 torr) して溶融重縮合を行った。結果は表 2 に示す。

(比較例 3)

3000 g の EG と 160 g のクニピア F を湿式ミル (日本精機 (株)) を用いて 5000 rpm、3 分間攪拌して混合物を得た。

【0104】

次いで、実施例 1 と同様の方法で溶融させ 140～150℃ に保った 3000 g の BHET を 180 rpm で攪拌しながら、上記混合物を徐々に添加した。添

加速度は約2000 g/時間である。7.0 gのAO60および0.8 gの Sb_2O_3 を投入し、系を280℃に昇温して減圧(0.5~5.0 torr)する事によって熔融重縮合を行った。結果は表2に示す。

(比較例4)

比較例2と同様の方法で調製したEGとクニピアFを含む混合物と、2400 gのDMT、7.0 gのAO60および0.60 gの $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を反応器に投入し、温度約160~190℃で約3時間攪拌して、DMTとEGをエステル交換させる事により、クニピアFの存在下でPETの低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は0.07 (dl/g)であった。昇温して系の温度が約240℃になった時点で0.8 gの Sb_2O_3 を投入し、280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5~5.0 torr)して熔融重縮合を行った。結果は表2に示す。

(比較例5)

2400 gのPETと160 gのクニピアFおよび7.0 gのAO60をドライブレンドした。次いで、2軸押出機(日本製鋼(株)製、LABOTEX30)を用い、温度250~270℃、回転数100 rpmの条件で、ドライブレンドしたものを熔融混練した。結果は表2に示す。

(比較例6)

768 gのイオン交換水と256 gのクニピアFとを超音波をかけて混合し、クニピアFを膨潤させた。

【0105】

2軸押出機(日本製鋼(株)、TEX44)を用い、温度250~270℃、回転数350 rpmの条件にて、4000 gのPET樹脂と上記混合物を熔融混練した。揮発する水分はベント口から減圧除去した。結果は表2に示す。

(比較例7)

反応器に2300 gのDMT、1500 gの1,4-BD、7.5 gのAO60、0.60 gの $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約140~180℃で約3時間攪拌してDMTと1,4-BDをエステル交換させた。その後、反応温度250~270℃で、減圧下(0.8~5.0 torr)熔融重縮合を行いPBT樹

脂を得た。結果は表 2 に示す。

(比較例 8)

3000 g の 1, 4-BD と 160 g のクニピア F を湿式ミル (日本精機 (株)) を用いて 5000 r p m、3 分間攪拌して混合物を得た。2300 g の DMT、上記の混合物、7.0 g の AO60 および 0.60 g の Ti (OBu)₄ を反応器に投入し、温度約 160~190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4-BD をエステル交換させる事により、クニピア F の存在下で PBT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.08 (dl/g) であった。次いで、系を 270℃ に昇温した後、減圧 (0.5~5.0 t o r r) して熔融重縮合を行った。結果は表 2 に示す。

(比較例 9)

3000 g のイオン交換水に 160 g のモンモリロナイトを加え、日本精機 (株) 製の湿式ミルを用いて 5000 r p m、5 分間攪拌して混合した。その後、16 g の γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー (株) の A-1120) を加えてから更に、2 時間攪拌する事によって分散体を調製した。次いで、反応器に上記の分散体と 3000 g の BHET を投入し、100~150℃ で攪拌しながら水を除去した。水を除去した後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220~240℃ になった時点で、7.0 g の AO60 および 0.6 g の Sb₂O₃ を投入し、更に 280℃ に昇温した。昇温後、系を減圧 (0.5~5.0 t o r r) して熔融重縮合を行う事によって樹脂組成物を得た。実施例 1 で得られたポリエステル樹脂組成物と色調を目視で比較評価した結果、比較例 9 ではシラン系化合物を用いたために、試験片には著しく茶褐色に着色した。実施例 1 の試験片にはその様な着色は見られなかった。結果は表 3 に示す。

【0106】

【表 3】

			実施例 1	比較例 9
工程 (A)	イオン交換水	g	3000	3000
	クニピア F	g	160	160
	A1120	g		16
工程 (B)	重合性	BHET(*1)	3000	3000
	プレポリマー	対数粘度	0.05	0.05
	分散体の添加速度		2000	一括混合後、水置換
工程 (C)		—	熔融重合	
色調		—	極薄い灰色	茶褐色

(*1): BHET: ビスヒドロキシエチルテレフタレート

【0107】

【発明の効果】

熱可塑性ポリエステル樹脂中において、層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの層状ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化し、かつそれらを均一に分散させることすることによって、表面平滑性を損なうことなく、弾性率や耐熱性、寸法安定性、成形性を改善することができる。

【0108】

本発明では、表面処理剤や膨潤剤等で層状ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がないという別の特長もある。

【0109】

かように微細化された層状ケイ酸塩が均一に分散されていることは、本発明のポリエステル樹脂組成物の平衡コンプライアンスとゼロ剪断粘度も積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 、伸長粘度と剪断粘度の差 $\eta_e - 3 \eta$ 、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta \eta_e$ で表すことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的特性、荷重たわみ温度、表明外観、寸法安定性、離型性に優れるポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状ケイ酸塩を含有するポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である層状ケイ酸塩の比率が 2 0 % 以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

